



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE AMBIENTES INTERNOS
DOS LABORATÓRIOS DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO SEMI-QUANTITATIVA DE
METAIS EM MATERIAL PARTICULADO RETIDO EM
CONDICIONADORES DE AR POR ICP-MS.**

MARIANA ROTTAVA

Florianópolis
Fevereiro/2019

Mariana Rottava

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE AMBIENTES INTERNOS
DOS LABORATÓRIOS DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO SEMI-QUANTITATIVA DE
METAIS EM MATERIAL PARTICULADO RETIDO EM
CONDICIONADORES DE AR POR ICP-MS.**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Tatiane de Andrade Maranhão

Florianópolis
Fevereiro/2019

AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial minha amada mãe Lianey e meu pai João, sempre me ajudaram e me apoiaram em todos os momentos de minha vida. Dedico minhas vitórias a vocês!

Agradeço aos meus colegas que de alguma forma, tornaram minha caminhada mais alegre e descontraída. Agradeço principalmente as amizades que formei aqui, desde o primeiro semestre da graduação: Mateus M, Carlos e Maria J. Obrigada por todo aprendizado, angústias e conquistas compartilhadas.

Ao laboratório LARES/LEMA, colegas e docentes que fazem parte, pelo espaço cedido, custeio e acolhimento, em especial ao colega Victor pelo auxílio à minha pesquisa.

A minha mestra e orientadora Professora Dra. Tatiane de Andrade Maranhão, que me aceitou como orientanda, pelos ensinamentos e colaboração para a realização deste trabalho, gratidão!

Agradeço a instituição UFSC de uma forma geral, pelo ensino gratuito e por me proporcionar diversas experiências e aprendizados, que de alguma forma contribuiu para meu crescimento pessoal e profissional.

SUMÁRIO

1	1 INTRODUÇÃO	9
2		
3	2 REVISÃO DA LITERATURA	12
4	2.1 Poluição do ar interno (<i>indoor</i>)	12
5	2.2 Material particulado atmosférico	14
6	2.3 Toxicidade dos metais	16
7	2.4 Padrões de qualidade do ar	17
8	2.5 Método de análise	19
9	2.5.1 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado	20
10	2.5.2 Metodologia de análise	21
11		
12	3 OBJETIVOS	23
13	3.1 Objetivo geral	23
14	3.2 Objetivos específicos	23
15		
16	4 METODOLOGIA	24
17	4.1 Instrumentação	24
18	4.2 Reagentes	25
19	4.3 Coleta das amostras	25
20	4.4 Digestão e preparo das amostras	28
21	4.5. Características dos laboratórios.....;	31
22	4.6 Tratamento de resíduos	32
23		
24	5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
25	5.1 Avaliação da exatidão do método Total Quant	33
26	5.1.1 Avaliação da exatidão <i>TotalQuant</i> TM pelo teste de	
27	adição/recuperação.....	34
28	5.2 Resultados da determinação por <i>TotalQuant</i> TM para as amostras de material	
29	particulado retido em filtros de condicionares de ar	
30	35
31		
32		
33	6 CONCLUSÃO	43
34		
35	7 REFERÊNCIAS	44
36		

LISTA DE FIGURAS

1	Figura 1. Esquema do equipamento ICP-MS	21
2		
3	Figura 2. Aparelhos de condicionador de ar do tipo <i>split</i> presente nos laboratórios	
4	LARES/LEMA. A) Laboratório 211, sala de preparo de amostras (FAC18.1); B)	
5	Laboratório 211, ante-sala do ICP-MS, (FAC18.2); C) Laboratório 207, sala dos	
6	espectrômetros de AAS (FAC18.4, esquerda) e (FAC18.5, direita) e D) Laboratório	
7	207, sala do “café” (FAC18.6).	26
	 Figura 3. Estados dos filtros dos condicionadores de ar: A- antes da remoção do	
	material para a análise; B- Após a remoção do material para a análise.	27
	 Figura 4. Material particulado coletado e armazenado.	27
8	Figura 5. Estacionamento ao redor dos laboratórios de pesquisa.	31
9		
10	Figura 6. Estacionamento ao redor do laboratório de ensino.	31
11		
12	Figura 7. Gráfico de concentração <i>versus</i> condicionadores de ar, para os analitos de	
13	maior concentração: Ba, Fe, Zn e Cu respectivamente.	36
14		
15	Figura 8. Gráfico da concentração <i>versus</i> condicionadores de ar, para os analitos:	
16	Cr, Pb, Ni, V e As.	39
17		
18	Figura 9. Gráfico da concentração <i>versus</i> condicionadores de ar, para os analitos de	
19	menor concentração: Co, Ag, Sb, Tl, Pd e Cd.	40
20		

LISTA DE TABELAS

1		
2	Tabela 1. Parâmetros operacionais do ICP-MS.	24
3		
	Tabela 2. Parâmetros do programa de potência utilizado no forno micro-ondas.....	25
	Tabela 3. Digestão ácida de aproximadamente 50 mg do material particulado via micro-ondas.	28
	Tabela 4. Massas pesadas das amostras da coleta 20/02/2018 para a digestão ácida via micro-ondas	29
	Tabela 5. Massas pesadas das amostras da coleta 28/08/2018 para a digestão ácida via micro-ondas	29
4	Tabela 6. Massa pesada para a digestão das amostras certificadas e para a amostra	
5	controle.	30
6		
7	Tabela 7. Resultados da determinação semi-quantitativa <i>TotalQuant</i> TM para as	
8	amostras de referência certificadas.	33
9		
10	Tabela 8. Resultados para teste de adição/recuperação.....	34
11		
12		

LISTA DE ABREVIATURAS

1

2 ICP-MS – Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

3 VOC – Compostos Orgânicos Voláteis, do inglês *Volatile Organic Compounds*

4 MPA – Material Particulado Atmosférico

5 IAQ – Qualidade de Ar de Interiores, do inglês *Indoor Air Quality*

OMS - Organização Mundial da Saúde

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

MS – Espectrometrometria de Massa

ANP - Agência Nacional do Petróleo

CRM - Material de Referência Certificado, do inglês *Certified Reference Material*

MP – Material Particulado

REE – Elementos Terras Raras, do inglês *Rare Earth Elements*

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

RESUMO

Este trabalho envolveu uma avaliação mais ampla da qualidade do ar dos ambientes do laboratório de pesquisa, LARES/LEMA, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina através da determinação de metais no material particulado retido em filtros dos condicionadores de ar do tipo *split* por método de análise semi-quantitativa “*TotalQuant™*”, utilizando a técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Inicialmente, realizou-se a coleta do material, com aspecto semelhante à poeira cinza, que se acumula nos filtros dos aparelhos condicionadores de ar com facilidade. Em seguida, a decomposição do material foi realizada através da digestão ácida assistida por micro-ondas, com auxílio dos ácidos HNO₃, HCl e HF. Com a solução da amostra, realizou-se determinações semi-quantitativas de amostras referentes ao ano de 2018, duas coletas, no ICP-MS. A determinação semi-quantitativa trata-se de uma varredura de elementos de massa mínima à massas elevadas, sendo possível uma avaliação quase que completa da composição da amostra. Por se tratar de uma técnica muito sensível fez necessária a diluição das amostras digeridas para introduzir no ICP-MS. O fator de diluição empregado foi de 10. Elementos que apresentaram contagens por segundo (cps) superiores a 1000 foram selecionados para caracterizar as amostras de material. Material de Referência Certificado, de cinzas volantes de carvão (NIST 1633b) e cinzas de incineração de lixo urbano (BCR 176) foram submetidos ao mesmo procedimento de digestão e analisados para checar a exatidão. Os parâmetros do plasma foram 1000 W de radiofrequência e 1,03 mL/min de vazão do gás nebulizador. Os resultados obtidos evidenciam que há uma diferença estatística significativa entre os resultados de composição elementar para diferentes ambientes dos laboratórios de ensino e pesquisa do Departamento de Química. Os laboratórios de pesquisa amostrados evidenciam a presença em concentrações significativas de elementos tóxicos no material retido nos condicionadores de ar, podendo estes resultados evidenciar a exposição ocupacional a estes elementos nestes ambientes. Os resultados são apenas uma compilação da amostragem de 1 ano, com 2 coletas, o que faz-se necessário a ampliação da amostragem para conclusão quanto à qualidade do ar interno destes ambientes laboratoriais. O analito quantificado de menor concentração foi TI, e de maior concentração foi Fe.

Palavras-chave: metais, poluição indoor, poeira, condicionadores de ar, ICP-MS.

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da nossa presença na Terra, o homem vem modificando seu ambiente e constantemente evoluindo. Essa evolução traz consigo um avanço tecnológico, onde a Primeira Revolução Industrial, no século XVIII, foi o grande marco histórico.¹ Daí por diante o desenvolvimento de novas tecnologias ocorreu e ocorre em um ritmo veloz a fim de nos proporcionar praticidades em atividades profissionais, pessoais e de lazer. Assim como foram elaborados os carros, chuveiros e os computadores, os condicionadores de ar também foram criados para nos propiciar diversos benefícios e conforto, se fazendo presente no nosso dia a dia. O uso de condicionadores de ar para climatização de ambientes internos é bem comum, onde a sua função visa manter o ambiente interno refrigerado quando a temperatura externa é alta e/ou aquecido quando a temperatura externa é baixa, podendo ajudar também no controle da umidade do ar. Inerente ao século XXI, as pessoas permanecem grande parte do dia em locais fechados, quase sempre climatizados, com baixa ou nenhuma renovação do ar, como residências, locais de trabalho, escolas, hospitais, shoppings centers, bancos, entre outros. Ciente da influencia do ar que respiramos em nossa saúde, bem estar e em nossa produtividade, ambientes fechados e climatizados devem garantir uma boa qualidade do ar interno.

Junto com o avanço tecnológico, houve um aumento da poluição através de grandes quantidades de gases, excesso de materiais particulados e outros poluentes, que são dispensados diretamente no meio ambiente. Após anos de evolução, no século atual, XXI, é possível observar as consequências da evolução a que a humanidade se submeteu. O desafio atual é reverter ou amenizar os danos causados e continuar prosseguindo com o mínimo de impacto ambiental.² Quando associa-se poluição do ar vale ressaltar que esta não é restrita apenas a ambientes externos, há também poluição de ambientes internos³, conhecida como poluição *indoor*. Este termo é usado para descrever ambientes internos que possuem ar de má qualidade⁴, devido a pouca troca do ar interno com externo - que ocasiona o acúmulo de poluentes de fontes internas e externas.⁵ Esta poluição tem diversas fontes internas, onde podemos destacar os compostos orgânicos voláteis (VOC)⁶, presentes em produtos de limpeza e materiais de construção; materiais particulados oriundos de combustões como lareiras, fumo; contaminantes biológicos como

1 fungos, vírus, alergênicos domésticos e metais tendo como fonte tintas, lâmpadas e
2 televisores, aditivos em gasolina, pesticidas, etc.^{7,8}

3 Um dos principais poluentes atmosférico é o Material Particulado Atmosférico
4 (MPA), cuja composição é bem variada e a sua análise é complexa. Sua origem
5 pode ser orgânica e inorgânica.⁹ Suas principais fontes provem da queima de
6 combustíveis fósseis e das indústrias. Suas dimensões variam de 0,001 µm a 100
7 µm de diâmetro, onde devemos dar maior atenção às partículas mais finas, tipo
8 poeiras, pois tem alto potencial inalável e estas estão relacionada a diversas
9 doenças respiratórias e complicações do sistema cardiovascular.¹⁰ Os materiais
10 particulados presentes no ar pode ser considerado um dos principais meios de
11 absorção de metais pelos seres vivos.¹¹ A amostragem de MPA considera o uso de
12 instrumentação específica com filtros com capacidade de discriminação de
13 tamanhos de partículas, onde a ausência desses tipos de coletores dificulta uma
14 correto diagnóstico quanto a qualidade do ar.

15 Os metais estão presentes em praticamente todo o meio ambiente. Alguns
16 podem ser classificados como essenciais para os ecossistemas, como o ferro, zinco,
17 cobre, manganês, molibdênio, cobalto e níquel.¹¹ Assim como o meio ambiente, o
18 corpo humano necessita de alguns metais, manganês e zinco por exemplo, para
19 exercer algumas funções vitais¹², onde uma maior concentração ou a presença de
20 outros tipos de metais sem função biológica podem levar a um quadro de
21 intoxicação. Os sintomas de intoxicação por metais variam de acordo com o tipo do
22 metal e a quantidade da exposição, podendo ir de sintomas leves como náuseas e
23 diarreias, ou até levar a óbito. As possíveis fontes de metais nos laboratórios de
24 análise podem ser internas ou externas. Fonte interna, por exemplo, podem estar
25 associada à utilização e manuseio de amostras que apresentam em sua composição
26 metais em elevadas concentrações ou a exposição de sistemas de análises das
27 amostras. Já externa, pode estar associada à localização, ou seja, o que cerca o
28 ambiente analisado. Indústrias ou grande circulação de carros podem influenciar nos
29 níveis das concentrações.

30 Então, torna-se interessante a qualificação do ar laboratorial, a partir das
31 análises das amostras de material particulado, considerado o potencial toxico dos
32 metais. O objetivo desta trabalho é, mesmo inicialmente sem um amostrador
33 adequado de MPA, através de análises dos materiais particulados retidos nos filtros
34 dos condicionadores de ar do tipo *split*, pelo método *TotalQuant*TM por ICP-MS,

1 avaliar de forma inicial e mais ampla a qualidade do ambiente dos laboratórios de
2 pesquisa do Departamento de Química da UFSC, quanto a exposição aos metais e
3 localizar suas possíveis fontes.

4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Poluição do ar interno (*indoor*)

O ar é entendido como uma mistura gasosa que forma a atmosfera terrestre.¹³ A atmosfera terrestre tem em sua composição diversos gases e partículas, podendo sofrer algumas variações em termos de concentração. O acúmulo de substâncias distintas a sua composição inicial, em níveis que a tornam nociva para os homens, animais ou vegetais é o que caracteriza um problema de poluição do ar.¹⁴ Com o desenvolvimento da espécie humana assim como o desenvolvimento tecnológico, houve e ainda há, uma gradual mudança na composição atmosférica. Atualmente, a cada respiração estamos inalando além do necessário à vida, mas também poeira, fumaça, produtos químicos, micro-organismos e outras partículas e poluentes em suspensão no ar.¹⁵

Após a descoberta de que baixas taxas de troca de ar nestes ambientes ocasionam um aumento considerável na concentração de poluentes químicos e biológicos no ar, surge o interesse em estudar o ar em ambientes fechados. Um problema invisível, que nem sempre é atribuído dada importância. A presença de poluentes atmosféricos no ar em ambientes fechados ou internos que contem baixa circulação de ar que pode ser entendido como poluição *indoor*.⁶ Ao criamos ambientes com uma atmosfera limitada faz-se necessário o monitoramento da qualidade do ar, conhecido como *Indoor Air Quality* (IAQ).¹⁶ Esta poluição além de afetar diretamente a saúde e o bem-estar de seus ocupantes, afeta também a segurança deste ar.¹⁷ Monitorar ambientes *indoor* é de extrema importância para a localização das possíveis fontes de poluentes que se encontram no ambiente, de forma a minimizar essa emissão e tornar este ambiente menos desagradável aos seus usuários. A qualidade do ar é, sem dúvidas, um fator indispensável à manutenção da saúde e produtividade.

Espaços como escolas, hospitais e residências possuem diversos poluentes. Exemplos de fontes de poluentes são os materiais de construção, solventes orgânicos, adesivos, mobiliário, produtos e equipamentos de limpeza, aquecedores de gás ou querosene, fogões, fumaça de cigarros, veículos estacionados em garagens fechadas, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amônia, óxido de enxofre e nitrogênio, entre outros.¹⁶ A poluição também tem origem microbiana

1 proveniente de bactérias e fungos. O desenvolvimento de agentes biológicos pode
2 ser devido à umidade e a deficiente ventilação dos ambientes internos, onde o
3 excesso de umidade provoca a degradação dos materiais contribuindo para o
4 crescimento de microrganismos, como fungos e bactérias, que levam à emissão de
5 esporos, células, fragmentos e compostos orgânicos voláteis (VOC).¹⁷ Já o
6 desenvolvimento da poluição microbiana existe devido à presença de umidade e a
7 deficiente ventilação dos ambientes internos, onde um excesso de umidade pode
8 ocasionar a degradação dos materiais, contribuindo para o crescimento de
9 microrganismos, como fungos e bactérias, que levam à emissão de esporos, células,
10 fragmentos e VOC.¹⁷

11 Nos países em desenvolvimento, a poluição *indoor* está relacionada
12 principalmente às emissões provenientes de fontes externas advindas da queima de
13 combustíveis fósseis, devido ao maior incentivo ao progresso tecnológico e
14 econômico, que leva a um uso maior de derivados do petróleo.¹⁷ Algo preocupante
15 já que comprovadamente, o ar externo pode ser a principal fonte de poluentes para
16 o ar interno.¹⁸ Materiais particulados, bem como gases e metais tóxicos possuem
17 como principal fonte resíduos industriais e emissão por veículos automotores. O
18 combustível automotivo diesel apresenta a maior concentração média de emissão
19 de partículas, seguida pela gasolina. A gasolina apresenta uma emissão de até três
20 vezes menos e o etanol de sete vezes menos, ambos quando comparado ao diesel.
21 Assim, podemos observar a responsabilidade que o ambiente urbano traz consigo.⁸

22 Em ambientes climatizados esta preocupação deve ser redobrada já que o
23 recurso traz vários de benefícios para nosso conforto e bem-estar, porém a falta de
24 manutenção e de limpeza desses aparelhos, algo corriqueiro, geram impactos na
25 saúde, propiciando algumas doenças, especialmente as respiratórias, devido ao seu
26 contato com o trato respiratório.^{15,19} Sabe-se que a má manutenção e funcionamento
27 dos sistemas de ventilação do ambiente podem se tornar fontes potenciais de
28 poluentes.¹⁶ Quando associado a ambientes laboratoriais, a atenção deve ser
29 redobrada, já que conhecidamente estes ambientes tendem a ser ambientes mais
30 insalubres, quando comparado com os demais.

31 Hoje em dia, após décadas de consecutivas alterações atmosféricas, é
32 possível visualizar o problema da poluição do ar atmosférico com mais clareza.
33 Então, houve um o aumento na conscientização sobre a importância da qualidade
34 do ar, principalmente de interiores e em locais industriais, escolar, residenciais,

edifícios públicos e comerciais. Então, o diagnóstico de fontes de poluição se torna algo primordial para alcançar ar com qualidade satisfatória.¹⁶ Essa é uma preocupação recente no Brasil, e por isso, ainda há poucos registros relacionado a IAQ.²⁰

2.2 Material particulado atmosférico

O material particulado atmosférico (MPA) inclui poluentes constituídos por mistura complexa de substâncias que podem variar entre orgânicas e/ou inorgânicas, podendo ser de material sólido (poeira e fuligem) e/ou líquido (névoa e neblina) e devido ao sua baixíssima massa são mantidos suspensos na atmosfera.⁹ Eles podem variar de tamanho, origem e composição²¹, onde esses parâmetros variam conforme a fonte emissora.²² Devido o tamanho das partículas emitidas, os MPAs são considerados transportadores de poluentes de maior eficiência para organismo animal pela sua capacidade de penetração no trato respiratório.²³ Os MPAs podem ser classificado de acordo com seu diâmetro aerodinâmico. As partículas consideradas inaláveis são aquelas que possuem diâmetro inferior a 10 μm (MP_{10}).²⁴ As partículas ultrafinas contém diâmetro menor que 0,1 μm ($\text{MP}_{0,1}$) e podem se deslocar do epitélio respiratório para a corrente sanguínea, onde a partir da corrente sangüínea pode atingir qualquer órgão vital, tais como coração e cérebro.²⁴ As partículas finas são as que contém diâmetros menores que 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$) e podem atingir os alvéolos pulmonares, enquanto partículas maiores (de 2,5 a 10 μm) são retidas nas vias aéreas superiores.²³

O MPA sofre grande variedade quanto a sua composição, devido as partículas finas terem grande capacidade de absorção e associação a outros poluentes, como gases e metais.²⁵ Então, para a sua determinação quanto a composição química é importante levar em conta a sua origem. Suas características físico-químicas, o tempo total da exposição humana e o estado de saúde da população influenciam no efeito das partículas suspensas no ar na qualidade de vida numa região. A caracterização e análise do MPA são de alta complexidade, devido à sua composição variada em função das diversas fontes de emissão, e isto requer equipamentos e metodologia específicos para monitoramento deste tipo de amostra ambiental.

Há várias doenças causadas ou agravadas por contaminação de material particulado, devido ao seu pequeno diâmetro, podendo levar a inalação e a irritação das vias respiratórias.²⁶ De uma forma geral, o material particulado fino e outros poluentes causam inflamação nas vias aéreas e nos pulmões, levando à enfisema pulmonar, doença pulmonar obstrutiva crônica e reduzindo a capacidade de transporte de oxigênio do sangue.¹⁷ Além disso, há um aumento no risco de câncer de pulmão e possivelmente de outros cânceres por poluentes do ar devido a presença de agentes carcinogênicos na mistura da poluição.²⁷ Além de problemas na saúde, a presença de material particulado em suspensão ocasiona a deterioração de materiais de precisão e obras de arte, através de deposição e reação na superfície. A deposição contínua da poeira sobre os documentos favorece o desenvolvimento de microorganismos e acelera o processo de deterioração do material.^{23,6}

Segundo a sua origem podemos classificá-las em partículas primárias, provenientes de fontes antrópicas como a queima da biomassa, combustão incompleta de combustíveis fósseis, indústrias e veículos, materiais biológicos, e fontes naturais como poeira do solo, erupções vulcânicas, entre outros. Já as classificadas como secundárias são formadas por interações de compostos, como gases, preexistentes na atmosfera.²⁸ A queima de combustíveis produz uma série de poluentes no material particulado, como monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (NO e NO₂), formaldeído e compostos aromáticos e, no caso da queima do carvão são produzidos óxidos de enxofre.¹⁷

A concentração de partículas finas presente no ar é, na grande maioria dos casos, 100 vezes maior que o aceitável em condições normais, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS). Pesquisa realizada em 2012 trouxe dados onde mostram que cerca de 4,3 milhões de pessoas morrem prematuramente.¹⁷ Calcula-se que três bilhões de pessoas no mundo usam combustíveis como carvão, madeira, resíduos de cultivos e excrementos de animais como fonte primária de energia doméstica.¹⁷

Então, faz-se necessário a caracterização química e a vigilância permanente do material particulado no ambiente, pois assim obtemos informações para a elaboração de estratégias e planos de controle do material particulado. O estudo da qualidade do ar é uma importante ferramenta de alerta sobre a concentração de poluentes na atmosfera, onde a partir dele podemos alterar alguns comportamentos

da sociedade com intuito de melhorar a qualidade do ar. Vale salientar que na literatura nada é reportado quanto ao material que fica retido em filtros de condicionadores de ar e sabe-se da dificuldade em garantir o tamanho de partícula sem equipamentos específicos para esta análise. Considerando que o funcionamento dos condicionadores de ar do tipo *split* baseia-se na filtração do ar interno a fim de proporcionar queda ou aumento de sua temperatura, podemos supor que o material retido é passível de ser coletado como uma amostra particulada em tamanhos diversos, onde não podemos garantir os diâmetros exatos das partículas presentes nesse material, servindo somente para um diagnóstico prévio e indireto da qualidade de um ambiente fechado.

2.3 Toxicidade dos metais

Alguns metais são vitais para a vida dos seres vivos. Já outros, em uma pequena concentração pode se tornar extremamente tóxico.²⁹ A toxicidade dos metais em seres humanos é de grande preocupação, pois traz sérios danos, onde os efeitos mais notáveis são aqueles que afetam diretamente o sistema nervoso central.^{30,31}

Alguns metais podem afetar a saúde de seres humanos e animais. Por não serem biodegradáveis, eles permanecem longos períodos no meio aquático, sobretudo nos sedimentos.^{32,33} Também possuem características tóxicas e cancerígenas.³³ A sua ocorrência natural origina-se pela deposição atmosférica e precipitação ou transporte de metais pesados a partir de sedimentos. Já suas fontes antropogênicas são variadas, incluem desde lançamentos de efluentes industriais,³⁴ esgoto bruto, resíduos agrícolas etc.³⁵

A toxicidade dos metais depende de vários fatores como a sua fonte, taxa de emissão, concentração, transporte, e os processos bioquímicos de cada organismo.³⁴ No geral, eles são considerados potencialmente perigosos e tóxicos. Acumulam-se rapidamente no ambiente o que leva a atingir níveis tóxicos em períodos curtos. Metais comuns encontrados na água como As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn podem provocar efeitos biológicos adversos através de reações de ciclo redox, geração de radicais livres ou ligação aos grupos sulfidril e tiol das proteínas presentes no ambiente.³⁶ Metais como Cd, Pb e V também podem causar

consequências em nossa saúde, como doenças pulmonares, câncer ou hemorragias cerebrais, variando conforme sua concentração e forma química.³³

O diesel, assim como a gasolina e o etanol apresentam em sua composição os metais Fe, Cu e Pb. Outros metais podem ser encontrados, dependendo da sua particularidade Al, Si, K, Ca, Cr, Mn, Ni e Zn. A gasolina ao ser enriquecida com aditivos como corantes, antioxidantes e elevadores de volatilidade, podem apresentar elemento-traço dos metais como Fe, Cr, Cu e Pb, advindos dos óleos antes do refino. A constituição do combustível e a presença de hidrocarbonetos pesados pode ser uma via para explicar tamanha dispersão de resíduos na atmosfera.⁸

Assim como veículos automotores e indústrias, o sistema agrícola é um dos grandes vilões. A necessidade de intensificações dos sistemas de produção agrícola buscando uma maior produtividade, requer a utilização de produtos químicos, como fertilizantes, herbicidas, fungicidas, que são lançados no ambiente.³⁷ Metais como Cu, Pb, Mn, Zn, Cr são comuns em suas composições.³⁵

A determinação da presença de metais em amostras como o material particulado, considerando o potencial tóxico destes elementos, faz necessária e é de grande importância em estudos ambientais para avaliação da qualidade do ar de ambientes internos. No entanto vale ressaltar o desafio analítico que é desenvolver uma metodologia para este fim com confiabilidade.

2.4 Padrões de qualidade do ar

Há uma preocupação mundial cada vez maior com a qualidade do ar de interiores, principalmente em ambientes climatizados.²³ A partir do conhecimento das fontes dos poluentes atmosféricos e de seus graves efeitos na saúde humana, alguns órgãos estabeleceram parâmetros de qualidade do ar, sendo em ambientes climatizados ou não, internos ou externos, tendo dois enfoques principais, ambiental e ocupacional.¹⁷ Esses padrões de qualidade estabelecidos definem legalmente o limite máximo para a concentração de um determinado poluente na atmosfera, onde assim garantimos a proteção da saúde e o bem-estar dos indivíduos que inalam este ar. Apesar do conhecimento do potencial tóxico de metais, ainda não há muitas legislações e/ou resoluções onde tragam valores regulatórios para seu controle em ambientes.

1 Em relação à presença de metais, apenas a Norma Regulamentar 07³⁸ do
2 Ministério do Trabalho, Programa de Controle Médico De Saúde Ocupacional, traz
3 valores regulatórios para elementos tóxicos como Hg, Pb, Cd, As, Cr, F e os
4 compostos do petróleo BTEX. Baseados nesta norma são considerados ambientes
5 insalubres quando há presença desses elementos em níveis superiores ao
6 preconizado na norma.

7 Já em relação a outros poluentes, há um maior regimento. Um exemplo é a
8 Resolução CONAMA N.º 003/1990⁴ que estabelece uma classificação, dos
9 poluentes, onde são divididos em duas categorias, os poluentes primários, aqueles
10 são emitidos diretamente das fontes e os poluentes secundários, aqueles formados
11 na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes
12 naturais da atmosfera.

13 Visando minimizar os efeitos da poluição à saúde, o Ministério da Saúde
14 publicou em 28 de agosto de 1998 a Portaria 3523⁵, que contém um Regulamento
15 Técnico visando estabelecer medidas referentes à periodicidade da limpeza dos
16 sistemas de climatização e medidas específicas de padrões da qualidade do ar,
17 como procedimentos para a verificação visual do estado de limpeza e a remoção
18 física de sujeiras dos componentes da climatização, para assim ser um meio de
19 garantir a Qualidade do Ar de Interiores e prevenir os riscos à saúde dos ocupantes
20 de ambientes climatizados.^{17,39}

21 A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou a Resolução
22 176 de 24 de outubro de 2000⁵ com algumas orientações técnicas sobre "Padrões
23 Referenciais da Qualidade do Ar de Interiores em ambientes climatizados
24 artificialmente de uso público e coletivo", trazendo valor máximo recomendável para
25 contaminação biológica (fungos e bactérias) e contaminação química (CO, CO₂,
26 NO₂, formaldeído, VOC, MPA etc).

27 Em 4 de janeiro de 2018 a lei 13.589/2018 foi sancionada e "obriga" todos os
28 edifícios, públicos ou privados, a realizar a manutenção dos sistemas de ar
29 condicionado⁴⁰, obedecendo aos parâmetros regulamentados pela Resolução
30 9/2003 da ANVISA. Considerando a preocupação com saúde, bem-estar e
31 segurança do ambiente, são impostos valores regulatórios para contaminantes
32 biológicos (fungos ≤ 750 ufc/m³), químicos (CO₂ ≤ 1000 ppm), aerodispersóides
33 totais no ar (≤ 80 µg/m³) além de parâmetros físico-químicos (temperatura, umidade,
34 taxa de renovação do ar etc).

A qualidade do ar e seus efeitos diretamente em nossa saúde devem ser conhecidos e pensados por toda população para a criação de uma conscientização social. Além de todos os regulamentos, padrões e leis criadas para a exigência de um ar de melhor qualidade, a educação e minimização de fontes poluentes é importante. Seja na forma de cartilhas, palestras e vídeos, elaborados numa linguagem simples e direta, com exemplos reais e maneiras de remediar as fontes mais comuns de poluição.⁶ Apesar da simplória contemplação de metais nestas normas e regulamentações, a concentração destes metais em MPA tem sido negligenciada. Esta temática merece atenção, estudos com este tipo de amostra pode levar a reflexão de mudança em legislações nacionais. Os desafios analíticos de necessitar de técnicas analíticas sensíveis, desafios de preparo de amostra adequado e correlação com outras áreas de conhecimento, ou seja, estudos interdisciplinares, talvez explique a lentidão em alcançar mudanças significativas em legislações ambientais com este tipo de amostra.

2.5 Método de análise

A técnica espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), tornou-se uma das técnicas mais importantes para a análise elementar desde os anos 80, devido a seus baixos limites de detecção para a maioria dos elementos, alto grau de seletividade e razoável precisão e exatidão.⁴¹ Ela é uma técnica facilmente adaptada para a realização de análises semi-quantitativa multielementares, com rápida caracterização dos tipos de analitos e largamente aplicada na determinação de concentrações de metais em amostras biológicas e inorgânicas.⁴² Traz grandes atrativos como o baixo limite de detecção (em ordem de ppb até sub-ppb), velocidade e capacidade multielementar, onde se possibilita a realização de uma varredura em amostras devidamente tratadas.⁴¹ A técnica ICP-MS baseia-se na medição de contagens referentes a diferentes razões m/z dos íons positivos, tendo como fonte geradora o plasma. Um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado é composto basicamente por um plasma, interface, lente iônica, analisador de massa e detector.

2.5.1 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

Existem muitas formas de introdução de amostras líquidas ou gasosas no plasma, porém a mais comum que é utilizada aqui se dá através da nebulização pneumática da solução de uma amostra aquosa.⁴³ Inicialmente, amostra líquida é aspirada, através do processo de nebulização associada à câmara de nebulização, e após processos de dessolvatação, dissociação, atomização e ionização, ocorre a produção de gotículas de íons simples dos elementos presentes na amostra, onde há discriminação de gotículas grandes das pequenas que são efetivamente introduzidas no plasma.⁴³ As gotículas menores, que corresponde apenas a aproximadamente 1% da amostra inicial, seguem percuso.⁴¹ O plasma, composto por argônio, trata-se de um equilíbrio dinâmico de um gás parcialmente ionizado, considerado a fonte de energia térmica na técnica sendo capaz de atuar como atomizador e ionizador. Para que ocorre o acoplamento da fonte de plasma com o espectrômetro de massas, é necessário uma interface que permita a amostragem e seleção dos íons de interesse produzidos no plasma. Na região central do plasma é feita uma extração dos íons através de um orifício < 1 mm do cone amostrador por diferença de pressão⁴³, onde uma lente iônica fará a colimação dos íons positivos para dentro do analisador do espectrometro de massa, que neste caso, é um quadrupolo.⁴¹

Basicamente, a espectrometria de massas é uma técnica de ionização e fragmentação das moléculas da amostra, onde estas quando em fase gasosa são separadas segundo a razão massa/carga dos fragmentos.⁴⁴ O analisador é o responsável por essa separação.⁴¹ A separação ocorre variando a velocidade, conforme sua energia e massa do íon.⁴⁵ Em um dado momento, todos íons de interesse chegam ao detector. Os outros íons de valores diferentes m/z de interesse, se neutralizam ao se chocarem com a haste metálica. Podemos afirmar que as vantagens de um analisador quadrupolar é seu menor custo, por ser compacto, e sua alta velocidade de varredura.⁴¹

Com auxílio de um transdutor, os feixes de íons são transformados em sinais elétricos, que será analisado e registrado pelo computador.⁴¹ Para a conversão da concentração dos metais em concentração real presente na amostra, utilizamos um fator de diluição.⁴²

O uso de MS requer uma estrutura com sistema de vácuo. A necessidade de manter o sistema em baixa pressão é para minimizar o número de colisões, assim mantendo o maior número de íons livres. Um sistema ideal deve ser capaz de produzir e manter vácuo entre 10^{-4} a 10^{-8} torr.⁴⁴ O sistema de vácuo está presente no instrumento a partir da interface, onde ocorre a extração dos íons.⁴¹

A técnica de ICP-MS é amplamente utilizada em todas as disciplinas em que o suporte analítico inorgânico é necessário, incluindo estudos de metais em amostras ambientais.^{43, 46-55.}

A determinação semi-quantitativa em ICP-MS é uma ferramenta potente de varredura que permite uma quantificação com boa correlação com os resultados obtidos por uma determinação quantitativa. Esta ferramenta trata-se de um ajuste a uma curva resposta contida nos instrumentos ICP-MS feita com a medição de contagens de um padrão contendo uma massa baixa, média e alta. A partir desta curva resposta é possível fazer a varredura para amostras desconhecidas obtendo respostas desde a massa do ^7Li ao ^{238}U .⁵⁶

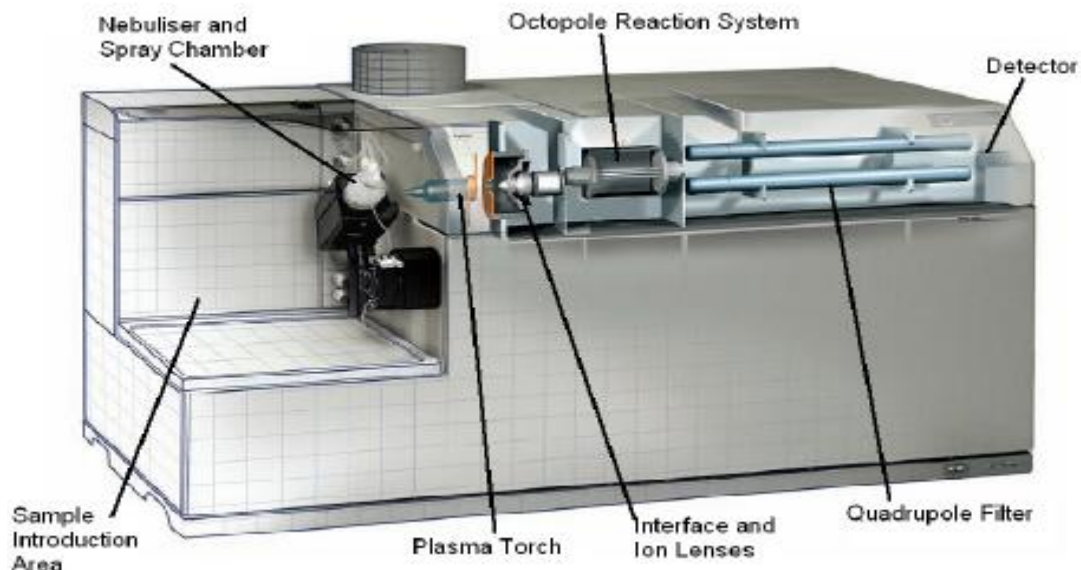


Figura 1. Esquema das partes do equipamento ICP-MS.

Fonte: Agilent.

2.5.2 Metodologia de análise

Instrumentos ICP-MS permitem o uso de metodologia com sistema automatizado e análise semi-quantitativa, conhecido como *TotalQuant™*. Esta

1 metodologia é projetada para fornecer uma triagem da tabela periódica na amostra,
2 pois o método permite determinar a concentração de até 81 elementos em uma
3 única medição, sem ter que especificar os analitos de interesse para a análise. O
4 tempo de análise *TotalQuant*TM varia entre um a três minutos.⁵⁷

5 Seu sistema de gerenciamento de calibração é potente e flexível. O método
6 conta com procedimentos computacionais sofisticados e seu software corrige as
7 interferências isobáricas e parte das interferências poliatômicas automaticamente,
8 produzindo assim um relatório abrangente e fornece resultados elementares
9 quantificados.⁵⁷

10 Por quantificar a maioria dos elementos e realizar uma análise do espectro de
11 massa completo, a técnica pode ser utilizada para uma determinação qualitativa
12 rápida em amostras desconhecidas, sendo assim um meio simples de identificar a
13 composição de soluções desconhecidas.⁵⁷

14 Vantagens como estabilidade no dia-a-dia, alta produtividade, capacidade de
15 adaptação a cada amostra e por não necessitar de um padrão completo, não
16 havendo a necessidade de incluir mais do que alguns elementos em uma única
17 solução padrão que é utilizada para ajustar uma função resposta via software para
18 todos os elementos usando informações de apenas alguns analitos⁵⁶, são as suas
19 principais qualidades. Apesar de uma determinação *TotalQuant*TM poder ser
20 executada sem usar uma série de padrões, é recomendado o uso de padrões para o
21 ajuste da precisão, quanto mais analitos de massas baixas, médias e altas melhor o
22 ajuste da curva resposta.

23 O método *TotalQuant*TM foi empregado neste projeto com fim de determinar
24 semi-quantitativamente a presença de metais nas amostras de material retido em
25 filtros dos condicionadores de ar.

26
27
28
29
30
31
32
33
34

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Analisar semi-quantitativamente através da metodologia *TotalQuant*TM metais em amostras do material que fica retido nos filtros de condicionadores de ar do tipo *split* presentes nos laboratórios de ensino e pesquisa do Departamento de Química, da UFSC, de forma a permitir uma avaliação da qualidade do ar destes ambientes, utilizando a técnica de Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

3.2 Objetivos específicos

- Coletar amostras dos materiais presentes nos filtros dos condicionadores de ar presentes nos laboratórios do Departamento de Química da UFSC.
- Preparar as amostras através de digestão ácida auxiliada por micro-ondas.
- Realizar análise semi-quantitativa do material digerido pela técnica de ICP-MS.
- Tratar dos dados estatísticos que foram gerados pela análise.
- Checar a exatidão do método através do uso de material de referência certificado.
- Avaliar de forma preliminar a qualidade do ar dos laboratórios do Departamento de Química a partir dos resultados das análises.

4 METODOLOGIA

4.1 Instrumentação

Um ICP-MS ELAN 6000 (Perkin Elmer, Thornhill, Canadá), equipado com nebulizador de fluxo cruzado e câmara de nebulização tipo *Scott*, foi utilizado. Os parâmetros operacionais do ICP-MS encontram-se mostradas na Tabela 1. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado. Avaliações diárias do desempenho do instrumento foram realizadas usando uma solução padrão contendo 10 µg/L de Ba, Ce, Mg, Pb e Rh em HNO₃ 1% v/v e os resultados obtidos eram diariamente comparados com os parâmetros recomendados no manual do instrumento.

Tabela 1. Parâmetros operacionais do ICP-MS.

Cones amostrador/skimmer	Pt
Medida de sinal	Peak hopping
Leituras por replicata	50
Modo auto lens	On
Voltagem do detector	Pulso 950 V Analógico -2512 V
Radiofrequência	1000 W
Vazão do gás	1,03 mL/min
Principal	15 L min ⁻¹
Auxiliar	1,0 L min ⁻¹
Vazão do gás nebulizador	1.1 L min ⁻¹
Tempo morto	60 ns
Modo de operação do detector	Dual
Dwell Time	25 ms

A digestão por micro-ondas das amostras de material retido nos condicionadores de ar foi realizada em um forno digestor MLS 1200 (Milestone, Sorisole, Itália), utilizando um programa descrito na Tabela 2.

1 **Tabela 2.** Parâmetros do programa de potência utilizado no forno micro-ondas.

Tempo (min)	Potência (W)
6	250
6	450
6	650
6	250
6	0 ¹

2 ¹ventilação

3

4 **4.2 Reagentes**

5

6 Os reagentes utilizados todos possuíam grau analítico de pureza. A água
 7 (H₂O) é deionizada em resistividade de 18,2 mΩ. Para a digestão ácida do material
 8 particulado foi utilizado os ácidos: nítrico 65% (HNO₃), clorídrico 38% (HCl) e
 9 fluorídrico (HF), todos submetidos a sistema de bi-destilação *sub-boiling*. Materiais
 10 de referência certificados, NIST 1633b (cinzas volantes de carvão) e BCR 176
 11 (cinzas volantes urbanas), foram utilizados para a checagem da exatidão.

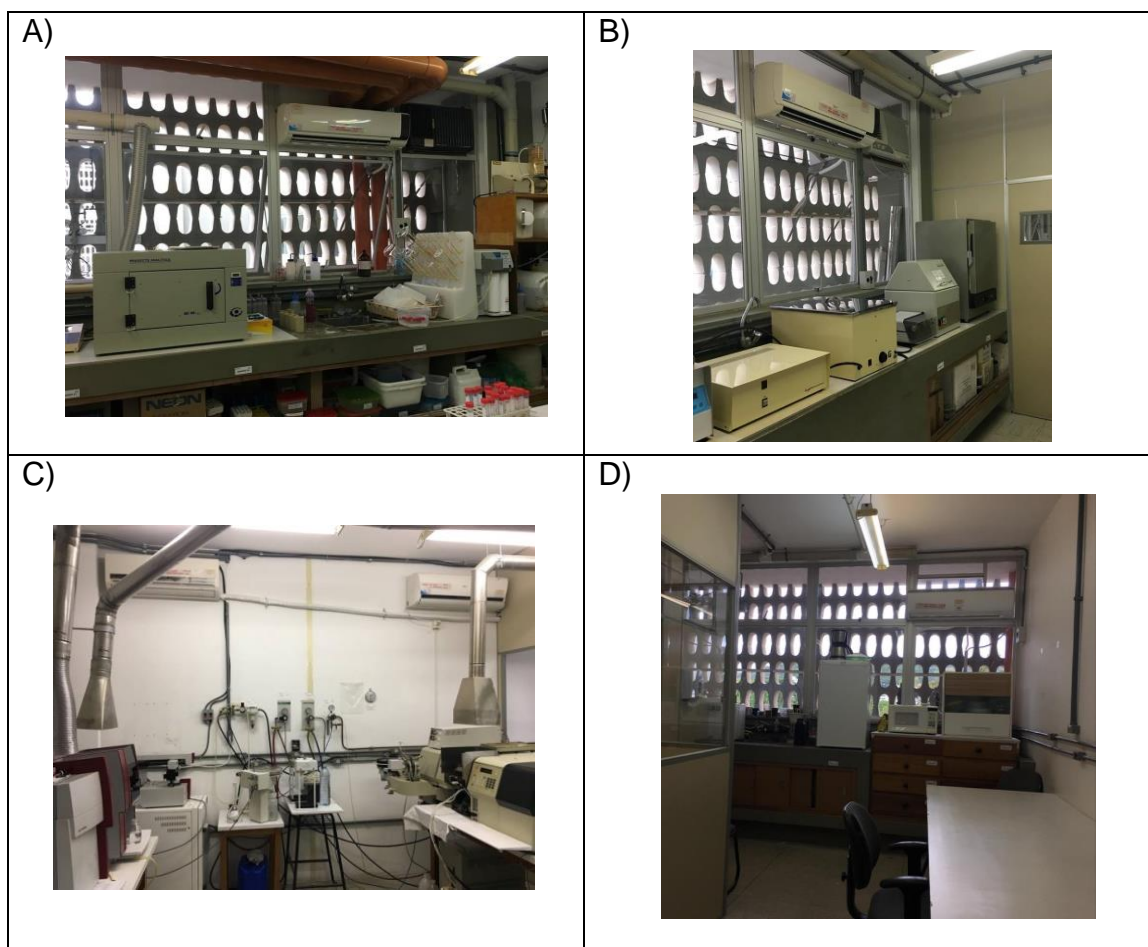
12

13 **4.3 Coleta das amostras**

14

15 Os aparelhos de ar condicionados de interesse do estudo se localizam nos
 16 laboratório de pesquisa, 207 e 211, do Departamento de Química e laboratório de
 17 ensino voltado ao ensino de Química Geral. Os laboratórios de pesquisa possuem
 18 mais de um ambiente, totalizando cinco aparelhos analisados que são mostrados na
 19 Figura 2. Em cada ambiente são desempenhadas diferentes funções. A climatização
 20 do ambiente ocorre em horário integral, das 9h às 18h de segunda a sexta. É
 21 importante manter no mínimo 60 dias de intervalo entre as coletas do material para
 22 que haja quantidade coletável de material para análise. O material particulado retido
 23 nos filtros dos condicionadores de ar do tipo *split* foram coletados em duas datas em
 24 2018. Devido ao fato de não observar uma quantidade mínima do material para a
 25 coleta, houve um distanciamento entre as datas de coletas de aproximadamente 200
 26 dias. Fatores, como a assiduidade do uso dos aparelhos condicionadores de ar,
 27 período de férias e limpeza maior que o normal podem ter interferido neste resultado
 28 final.

1



2

3 **Figura 2.** Aparelhos de condicionador de ar do tipo *split* presente nos laboratórios
 4 LARES/LEMA. A) Laboratório 211, sala de preparo de amostras (FAC18.1); B)
 5 Laboratório 211, ante-sala do ICP-MS, (FAC18.2); C) Laboratório 207, sala dos
 6 espectrômetros de AAS (FAC18.4, esquerda) e (FAC18.5, direita) e D) Laboratório
 7 207, sala do “café” (FAC18.6).

8

9 O material de interesse se localiza no filtro do aparelho. Cada aparelho possui
 10 2 filtros de dimensão 30x20 cm, composto por uma fina rede de nylon, Figura 3.
 11 Depois de retirados, os filtros são postos em uma bandeja revestida com papel
 12 toalha para a coleta. A coleta é realizada com luvas. O material coletado dos filtros
 13 referente a um equipamento é colocado em um tubo *falcon*, identificado e datado,
 14 assim, terá um tubo *falcon* por equipamento de ar condicionado e com data
 15 específica referente à coleta, conforme a Figura 4.

16

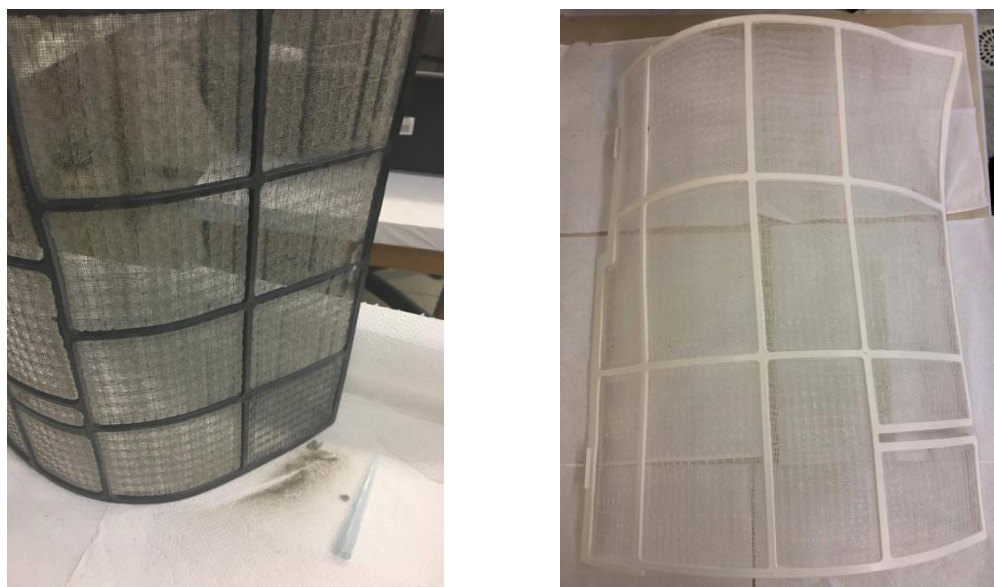
**A****B**

Figura 3. Estado dos filtros dos condicionadores de ar: **A-** antes da remoção do material para a análise; **B-** após a remoção do material para a análise.



Figura 4. Material particulado coletado e armazenado.

Após a coleta do material, os filtros são lavados com água deionizada e colocados na estufa para secagem. Após secos, são realojados ao seu lugar inicial. Devido ao fato já explicitado acima, houve um aumento no intervalo de tempo para a coleta. Assim, temos que cada condicionador de ar dos laboratórios de pesquisa foram coletados duas vezes, em 20/02/2018 e 23/08/2018. O laboratório de ensino não pode ser coletado quando se trata de quantitativo de material passível de ser preparado. Desta forma o laboratório de ensino representa uma amostra única coletada no fim do ano de 2017. Essa amostra, de um ambiente laboratorial de

ensino, será utilizada como amostra controle, representando um ambiente com menor exposição a estes metais.

Nos laboratórios de pesquisa são realizadas atividades rotineiras envolvendo amostras da Petrobras e Agência Nacional do Petróleo (ANP). Amostras estas que possuem matrizes complexas e diversos metais em sua composição. Já no laboratório utilizado como amostra controle, aulas de Química Geral Experimental são ministradas.

4.4 Digestão e preparo das amostras

Como a amostra é muito heterogênea, a reprodutibilidade e homogeneização do material particulado são complexas. O material é submetido a uma digestão ácida assistida por micro-ondas modelo MLS 1200, método de preparo de amostra por via úmida. A digestão é necessária, pois ela decompõe o material particulado em uma solução, deixando de ser um sólido particulado, assim podendo ser analisado por ICP-MS. O mesmo procedimento foi realizado para a digestão do material certificado de referência. O procedimento de digestão baseia-se em adicionar reagentes ácidos sob a amostra e submeter a aquecimento por micro-ondas. Os volumes dos reagentes utilizados estão mostrados na Tabela 3. As condições de digestão das amostras de material particulado foram as mesmas anteriormente otimizadas pelo acadêmico Eduardo José dos Santos⁵⁸, que em seu TCC determinou Cd e Pb nos materiais particulados retidos nos condicionadores de ar.

Tabela 3. Volumes de ácidos empregados para a digestão ácida de aproximadamente 50 mg do material particulado via micro-ondas.

Substância	Volume
HCl	1 mL
HNO ₃	3 mL
HF	250 µL
H ₂ O	2 mL

Como a metodologia realizada, Total Quant, apenas uma medida é feita que é a varredura, decidimos por fazer uma duplicada real da amostra. No caso, será preparada e analisada duas soluções com as respectivas amostras para cada aparelho de condicionador de ar, REP 1 e REP 2. As massas pesadas do material coletado estão descritas vide Tabela 4 e Tabela 5.

Tabela 4. Massas pesadas das amostras da coleta 20/02/2018 para a digestão ácida via micro-ondas.

FAC	REP 1 (g)	REP 2 (g)
18.1	0,0563	0,0543
18.2	0,0660	0,1053
18.4	0,0511	0,0504
18.5	0,0237	0,0271
18.6	0,0606	0,0656
Branco	0	0

Tabela 5. Massas pesadas das amostras da coleta 28/08/2018 para a digestão ácida via micro-ondas.

FAC	REP 1 (g)	REP2 (g)
18.1	0,0490	0,0611
18.2	0,0521	0,0491
18.4	0,0534	0,0556
18.5	0,0313	0,0427
18.6	0,0504	0,0562
Branco	0	0

Amostras certificadas e a amostra controle passaram pelo mesmo programa de digestão da amostra coletada. A Tabela 6 traz os valores pesados para a realização da digestão ácida via micro-ondas.

Tabela 6. Massa pesada para a digestão das amostras certificadas e para a amostra controle.

Amostra	REP 1 (g)	REP 2 (g)
BCR 176	0,0620	0,0540
NIST 1633b	0,0685	0,0510
Controle	0,0120	-

Após realizar o procedimento de digestão, o material decomposto é transferido para um tubo *falcon* de 50 mL, e o volume final de 30 mL é alcançado com água deionizada. As amostras digeridas são mantidas refrigeradas até a realização da análise.

A Tabela 2 traz o programa de potência utilizado para a digestão. Este programa de digestão empregado se mostrou satisfatório para maioria das amostras digeridas. Apenas para as amostra CRMs (BCR 176 e NIST 1633b) não se mostrou satisfatório. Após submetida ao programa, observou-se uma digestão incompleta do material. Para prosseguir com a análise no ICP-MS, a solução parcialmente digerida foi levada a uma centrífuga, onde houve uma deposição do pouco material em solução no fundo do tubo *falcon*, sendo assim possível prosseguir com o as análises.

Com as amostras decompostas via digestão ácida, preparou-se uma solução cujo fator de diluição fosse 10 vezes menor. Esta solução diluída é necessária uma vez que o equipamento ICP-MS tem alta sensibilidade e também por se tratar de uma varredura, pois as concentrações dos metais são desconhecidas inicialmente. Após a solução feita procederam-se as determinações semi-quantitativas das amostras coletadas.

Após as análises feitas, foi realizada uma triagem dos dados gerados e a seleção dos analitos para estudo. Os analitos selecionados foram os que apresentaram contagens por segundo superior a mil, assim representando níveis quantificáveis dos mesmos. Depois de selecionados os analitos, os dados gerados nos experimentos, foram tratados nos seguintes programas: Microsoft Excel 2010 e OriginPro2016.

4.5. Características dos laboratórios

Os laboratórios em análises, pesquisa e ensino, estão localizados em Florianópolis - SC, campus da UFSC no bairro Trindade, no prédio do Departamento de Química. Os laboratórios de pesquisa amostrados se localizam no segundo andar, vide Figura 5.

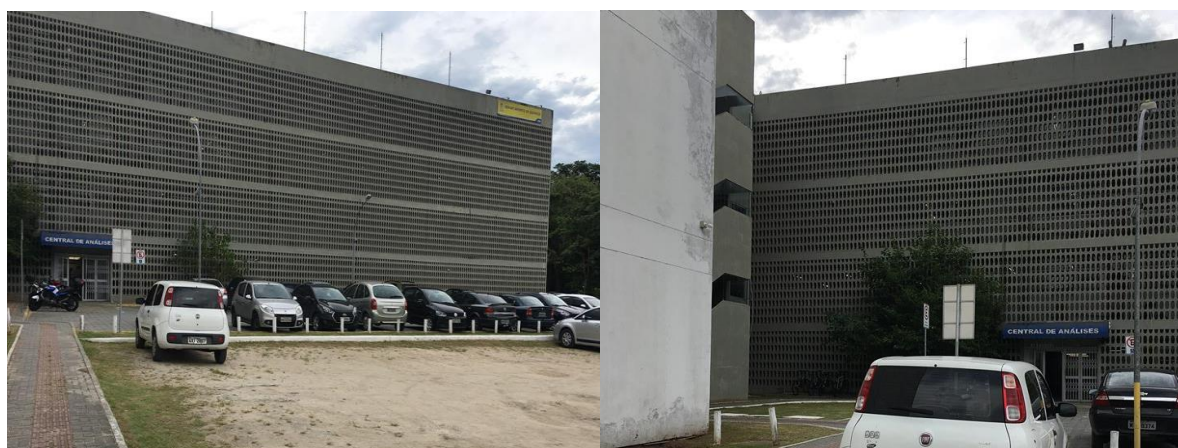


Figura 5. Estacionamento ao redor dos laboratórios de pesquisa.

Já o laboratório de ensino, utilizado como parâmetro controle para o projeto, se localiza no primeiro andar do mesmo prédio no lado oposto. O prédio do Departamento de Química, dando enfoque aos laboratórios citados acima, estão rodeados por estacionamento de carros de professores/alunos/outros funcionários.



Figura 6. Estacionamento ao redor do laboratório de ensino.

A amostra utilizada como amostra controle é de um laboratório de ensino. O funcionamento do condicionador de ar é idêntico, para a coleta realizou-se os

mesmo procedimentos citados anteriormente e os mesmos processos de digestão e análise.

Uma amostra é considerada controle quando o ambiente contém baixa ou nenhuma exposição de contaminantes. Ambientes considerados controles podem ser residências, escolas, escritórios. Aqui, a escolha se deu em um ambiente em que não se manuseie amostras de composição desconhecida ou tão complexas quanto às manuseadas nos laboratórios de pesquisa. Assim, se torna possível a comparação dos resultados, comparando as concentrações de metais em ambos ambientes. A partir daí, é possível analisar a qualidade do ambiente de estudo.

4.6 Tratamento de resíduos

A técnica não gera grandes resíduos, apenas amostras que não serão usadas completamente ou resíduos de limpeza do equipamento. Resíduos, como amostras e padrões que sobram das análises, são armazenadas corretamente em bombonas para resíduos ácidos. Igualmente para os resíduos de limpeza. A empresa Proactive é uma empresa contratada pela UFSC, que é responsável pela coleta e tratamento dos resíduos gerados nos laboratórios.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da exatidão do método *TotalQuant*TM

As amostras de referências certificadas foram submetidas ao mesmo procedimento de digestão das amostras de material particulado retido em filtros de condicionadores de ar, no entanto, a digestão do material para estas amostras não foi completa, pois a presença de material sólido remanescente indicou que para estas amostras o processo de decomposição parcial que relaciona-se melhor com uma extração dos analito. Apenas o sobrenadante foi diluído e analisado por ICP-MS e pela metodologia *TotalQuant*TM. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados da determinação semi-quantitativa *TotalQuant*TM para as amostras de referência certificadas.

Cinzas Volantes Urbanas (BCR 176)		
	Obtido, mg/kg	Certificado, mg/kg
Cr	228 ± 89	810 ± 70
Fe	11326 ± 1167	13100 ± 500
Co	21 ± 3	26,7 ± 1,6
Ni	95 ± 12	117 ± 6
Cu	747 ± 101	1050 ± 70
Zn	15059 ± 1531	16800 ± 400
As	50,65 ± 0,07	54 ± 5
Ag	33 ± 2	33,1
Cd	177 ± 5	226 ± 19
Sb	776 ± 37	850 ± 50
Ba	4181 ± 195	4650
Pb	4970 ± 227	5000 ± 500
Cinzas volantes de carvão (NIST 1633b)		
	Obtido, mg/kg	Certificado, mg/kg
V	126 ± 6	295,7 ± 3,6
As	118 ± 17	136,2 ± 2,6
Cd	0,723 ± 0,005	0,784 ± 0,006
Ba	523 ± 2	709 ± 27
Pb	71,8 ± 0,2	68,2 ± 1,1

Os resultados obtidos mostram que para os elementos em negrito na Tabela 7 tivemos boa concordância com os valores certificados. Como já explicitado, a decomposição destas amostras não foi completa o que pode explicar os resultados abaixo do valor certificados para os demais analitos.

5.1.1 Avaliação da exatidão *TotalQuant*TM pelo teste de adição/recuperação

Para ampliar a avaliação da exatidão da metodologia de quantificação semi-quantitativa *TotalQuant*TM optou-se pelo teste de adição/recuperação. Esse teste baseia-se na adição de um padrão de concentração conhecida na amostra. No caso, utilizou-se o padrão em 2 níveis de concentração, e em 3 diferentes amostras digeridas de material particulado retido em filtros de condicionadores de ar. Os resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados para teste de adição/recuperação.

Analitos	Am 1	Am 1+ 20ppb	REC, %	Am 2	Am 2 + 10ppb	REC, %	Am 3	Am 3 + 20ppb	REC, %
V	5,4	21,6	81	5,7	13,1	<u>73</u>	2,7	19,0	82
Cr	3,3	21,0	88	1,1	13,0	119	19,2	39,4	101
Co	0,8	16,1	<u>76</u>	0,7	8,5	<u>78</u>	0,3	16,5	81
Ni	7,1	23,1	80	6,7	15,2	85	3,0	20,2	86
Cu	23,8	36,7	<u>64</u>	22,1	31,5	94	10,1	26,3	81
Zn	91,1	124,9	<u>169</u>	106,5	95,2	<u>-113</u>	44,1	64,8	103
Cd	0,2	17,3	85	0,3	8,7	85	0,1	17,2	85
Sb	0,8	20,6	99	0,9	10,5	96	0,9	21,1	101
Ba	24,5	46,7	111	28,1	33,1	<u>50</u>	17,5	36,6	96
Hg	0,1	22,0	109	0,6	10,5	99	0,0	21,9	109
Tl	0,0	23,3	116	0,1	11,7	117	0,1	24,3	121
Pb	13,2	29,4	81	6,2	24,9	<u>186</u>	3,2	26,9	118

Am1: FAC 18.1 coleta 20/02/2018; Am2: FAC 18.6 coleta 20/02/2018; Am 3: FAC 18.6 coleta 23/08/2018

Os resultados obtidos mostram que apesar de se tratar de uma metodologia semi-quantitativa que se baseia numa varredura sequencial de basicamente toda a tabela periódica, a exatidão obtida é consideravelmente boa com recuperações, onde uma menor recuperação aceitável é de 80% e maior recuperação aceitável de 121%, valores estes analiticamente aceitos.⁵⁹ Os valores sublinhados foram recuperações inadequadas possivelmente explicadas pela heterogeneidade da

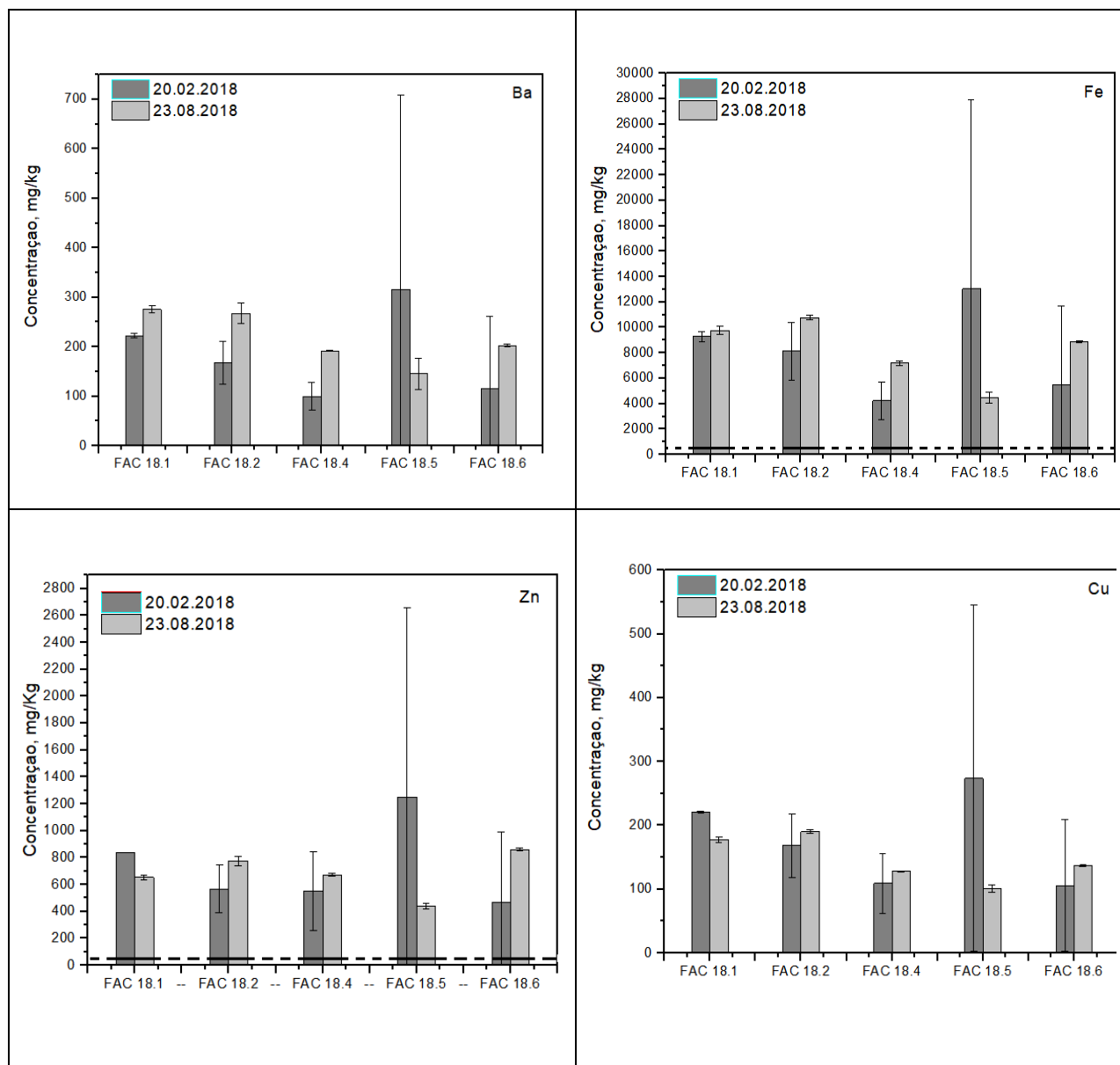
amostra, possibilidades de interferências espectrais e efeito de discriminação de massa.

Observando os resultados de avaliação da exatidão obtidos pelo uso de CRMs e testes de adição/recuperação optou-se então por selecionar os seguintes analitos nas amostras de material particulado retido em filtros de condicionadores de ar coletados no ano de 2018: V, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Sb, As, Ba, Hg, Tl, Fe e Ag.

5.2 Determinação por *TotalQuant*TM para as amostras de material particulado retido em filtros de condicionares de ar

A determinação da concentração dos 15 analitos selecionados após avaliação da exatidão do método *TotalQuant*TM nas amostras de material particulado retido nos filtros dos condicionadores de ar gerou resultados que foram expressos em ppm ($\mu\text{g/g}$). As digestões das amostras de MP dos filtros de condicionadores de ar diferentemente do observado para as amostras CRMs foi uma digestão completa, com ausência de material sólido remanescente após o processo de digestão ácida auxiliada por micro-ondas. Os resultados em concentração dos analitos por condicionador de ar nas duas datas de coletas encontram-se mostrados nas Figuras 7 a 9.

A amostra controle, que trata-se do material retido no condicionador de ar do laboratório de ensino do Departamento de Química, as concentrações obtidas para esta amostra foram representadas por uma linha tracejada nas Figuras 7 a 9. Alguns analitos que não apresentam a linha tracejada nos gráficos significa que se apresentavam em níveis não detectáveis na amostra controle.



1 Fonte: Autoria própria (2019).

2 **Figura 7.** Gráfico de concentração *versus* condicionadores de ar, para os analitos de
3 maior concentração: Ba, Fe, Zn e Cu respectivamente, com n=2.

4

5 Os resultados representam uma avaliação preliminar e ainda superficial da
6 qualidade do ar dos ambientes de laboratório de pesquisa do Departamento de
7 Química. Ressalta-se este fato, pois não foi empregado o método correto de
8 amostragem preconizado em normas de avaliação ocupacional. O material
9 encontrado nos filtros de condicionadores de ar não tem o diâmetro da partícula de
10 forma que não é possível assegurar quanto de partículas representa a fração
11 inalável conforme estudos ambientais reportados, no entanto supõe-se que esse

1 material é uma combinação da poeira trazida da rua, mais material liberado no
2 ambiente advindo das amostras e rotina do laboratório.

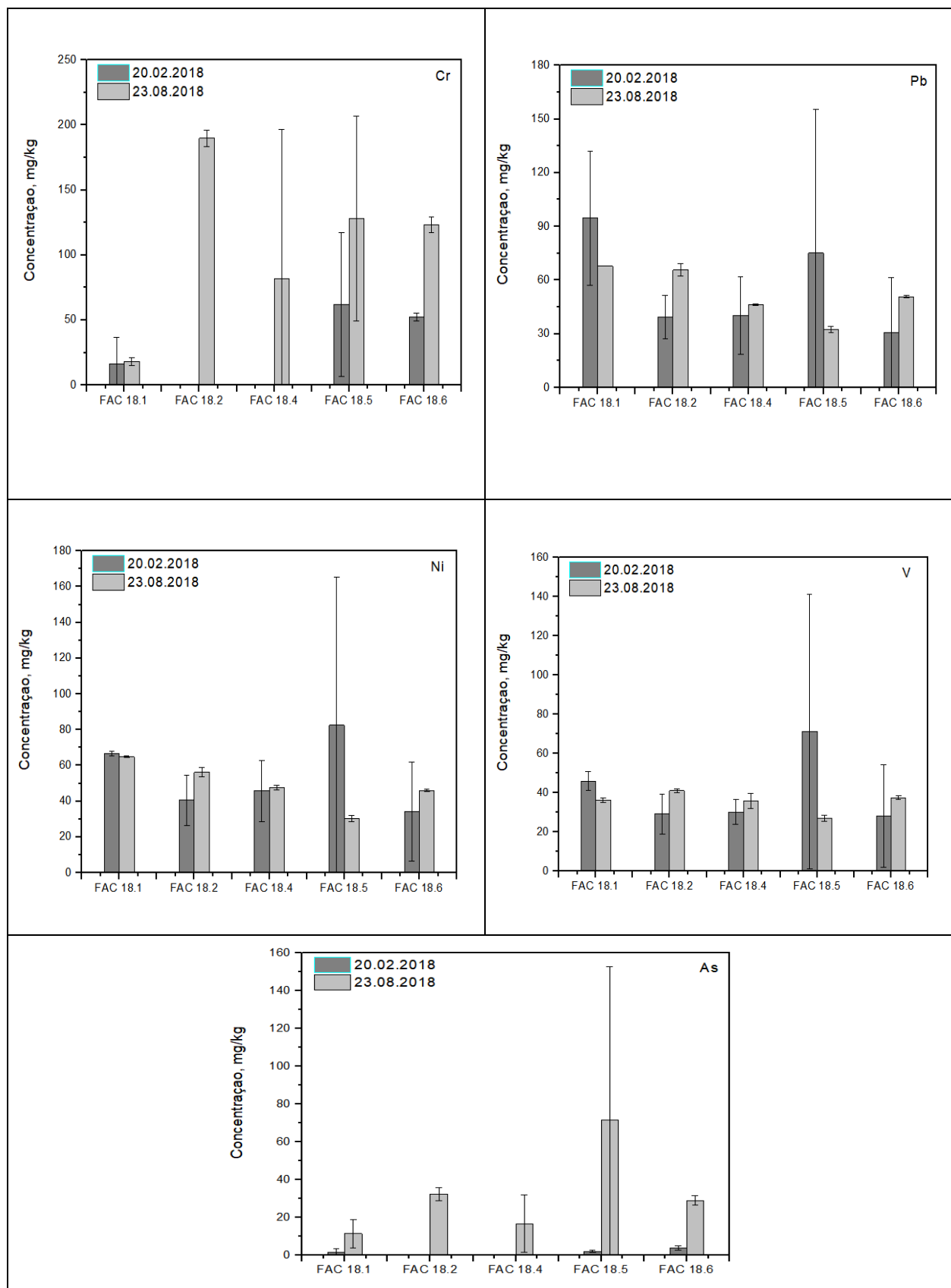
3 Observa-se o quão intrigante e inquietante são os resultados obtidos quando
4 se observa a diferença significativa dos valores de concentração para todos os
5 analitos entre os ambientes de laboratório de pesquisa e laboratório de ensino. Os
6 resultados colaboram com a ideia inicial de que temos uma maior exposição a
7 poluentes, como os metais, no laboratório de pesquisa. As diferentes rotinas dos
8 laboratórios estudados possivelmente explicam os fatores que contribuiu para essa
9 disparidade nos valores observados, pois a complexidade das amostras
10 manipuladas e os reagentes utilizados, nos laboratórios de pesquisa e ensino, são
11 díspares.

12 Na Figura 7, são mostrados os resultados para Cu, Ba, Fe e Zn. Pode-se
13 observar que Fe e Ba mostraram-se presentes nos MPs retido nos filtros de forma
14 similar, estando mais presentes nos MPs coletados no dia 23 de agosto para todos
15 os condicionadores de ar exceto o 18.5. Estes resultados podem ser explicados
16 possivelmente em função da contribuição do período de férias próximo ao dia de
17 coleta de 20 de fevereiro por ser um período com menor frequência de alunos e
18 pesquisadores, consequentemente menor manipulação de amostras complexas e
19 estudos diversos, além da menor frequência de pessoas no laboratório
20 comparativamente ao período de agosto. O mês de fevereiro costuma a ser mais
21 chuvoso e este fato ocorreu no ano de 2018 que contribui para uma deposição ao
22 solo de partículas volantes sendo comum o ar externo e também interno sofrer uma
23 menor contribuição de partículas suspensas. A exceção ficou associada ao
24 condicionador de ar 18.5, que fica posicionado sob um espectrômetro de absorção
25 atômica localizado no laboratório 207, que é observado para essa amostra muito
26 possivelmente associada ao mau condicionamento do exaustor deste instrumento ou
27 mesmo a má prática de “esquecimento” de ligar o exaustor durante a análise deste
28 instrumento, onde especificamente em fevereiro de 2018, data da primeira coleta,
29 um estudante estava conduzindo seus estudos de trabalho de conclusão de curso.

30 Zn e Cu comportam-se para ambas as amostras de forma similar entre si,
31 diferentemente do observado para o Ba e Fe destaca-se o condicionador de ar 18.1
32 que fica próximo à pia de lavagem de material e vidraria de uso do laboratório,
33 sendo este local de bastante acesso de pessoas, onde há grande manipulação de
34 reagentes e amostras, descartes de resíduos e limpeza de frascos e de outros

1 materiais utilizados, que possivelmente estão contaminados, sendo esta uma
2 possível contribuição para o observado para estes analitos. Vale ressaltar que Zn e
3 Fe são os analitos de maior concentração encontrados nos MPs e são marcadores
4 geológicos de solo. Como o Departamento de Química encontra-se com um
5 estacionamento não asfaltado próximo, poeira de solo é uma importante fonte
6 destes analitos que se mostraram presentes em elevadas concentrações, inclusive
7 na amostra controle e, no entanto as concentrações destes são muito acrescidas em
8 ambientes de pesquisa como o laboratório amostrado.

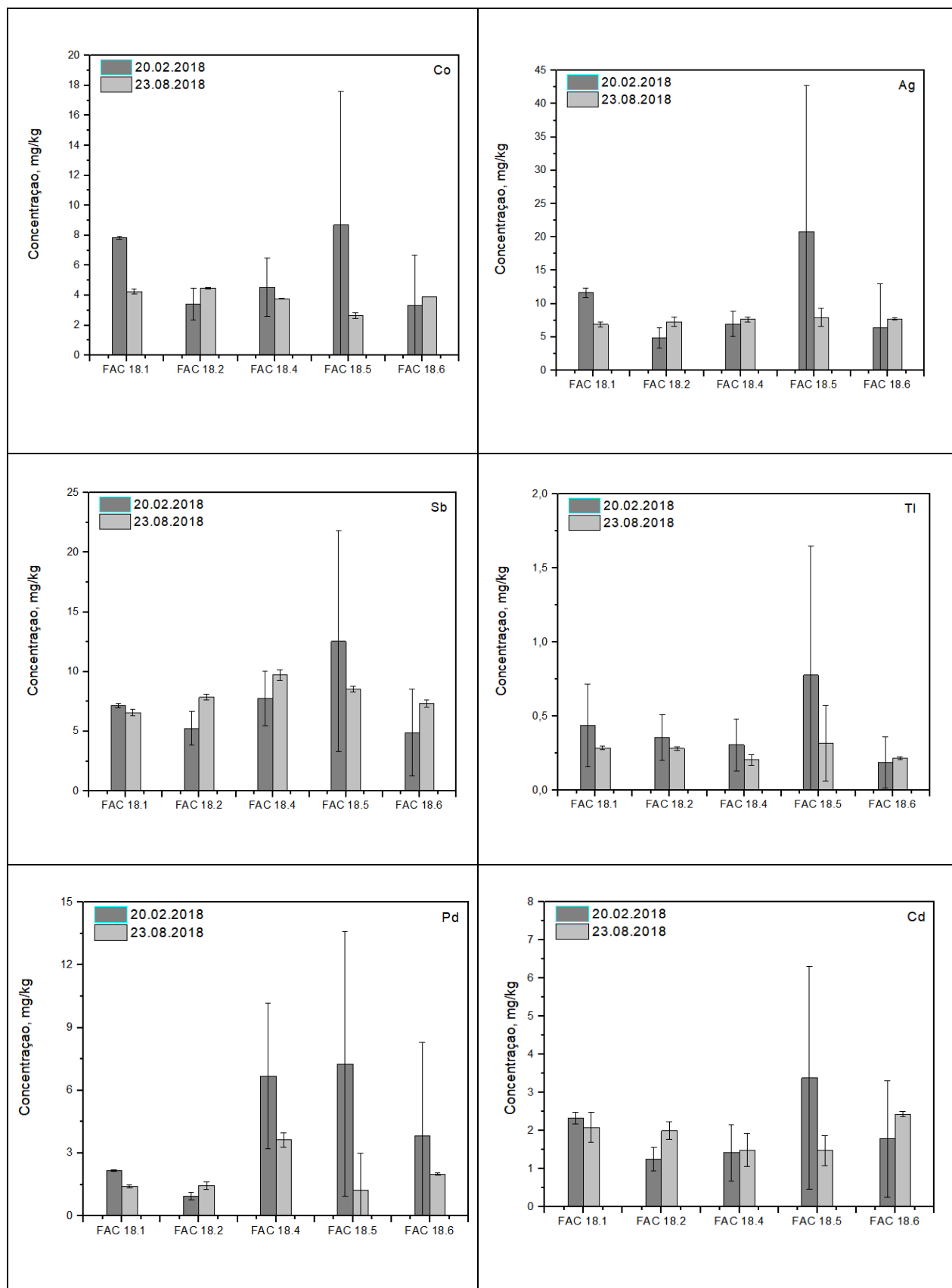
9 Na Figura 8 são mostrados os resultados para Cr, Pb, Ni, V e As. Pode-se
10 observar que Cr e As não apresentaram níveis quantificáveis na amostra controle,
11 estando estes dois elementos associados apenas ao ambiente de pesquisa. Por se
12 tratarem de elementos com toxicidade associada as suas espécies, a presença
13 deles nos MPs deve estar associada a sua presença nas amostras com as quais se
14 trabalha no laboratório de pesquisa, a maiorias dos projetos do laboratório estão
15 associados à amostras de resíduos da indústria petroquímica. Para estes analitos já
16 não há um perfil muito homogêneo no comportamento dos resultados obtidos. Metais
17 como Cr e As mostraram-se presentes em maior quantidade nas amostras da coleta
18 realizada em agosto de 2018, possivelmente atrelados a alguma amostra
19 manipulada no ambiente do laboratório neste período e não no começo do ano. Para
20 o Pb, V, Ni, com exceção dos condicionadores de ar 18.1 e 18.5 o ambiente
21 amostrado mostraram-se mais expostos no período de agosto, que foi um período
22 mais seco e com maior volume de pesquisas em andamento comparativamente à
23 fevereiro. Ressaltando a elevadíssima concentração encontrada no MP da amostra
24 18.5 em fevereiro possivelmente atrelada ao uso incorreto ou ineficiente do exaustor
25 do AAS.



1 Fonte: Autoria própria (2019).

2 **Figura 8.** Gráfico da concentração *versus* condicionadores de ar, para os analitos:

3 Cr, Pb, Ni, V e As, com n=2.



1 Fonte: Autoria própria (2019).

2 **Figura 9.** Gráfico da concentração *versus* condicionadores de ar, para os analitos de
 3 menor concentração quantificados: Co, Ag, Sb, TI, Pd e Cd, com n=2.

De forma geral, houve um aumento acentuado na concentração dos metais entre os períodos amostrais da primeira coleta 20/02/18 para a segunda coleta 23/08/18, exceto analitos com algumas particularidades. Na Figura 8, metais como As e Cr seguem esta observação em todos os ambientes analisados. Fatores como a frequência no uso do laboratório, tipo de reagente e amostras manipulados no ambiente, utilização de um sistema de exaustão nos equipamentos, utilização da capela e o longo período entre uma coleta e outra - que assim ocasiona num maior acúmulo de metais nos filtros, e conseqüentemente no material coletado - podem explicar este fato.

Nas figuras acima podemos observar para a maioria dos analitos há valores de desvios alto, levando a uma baixa precisão. Esse fato pode ser explicado devido as replicatas serem reais, bastante heterogeneas e com $n=2$, que é um número pequeno de análises. Um maior número de replicatas poderia melhorar os valores dos desvios e aumentar a precisão.

Na Figura 9 são mostrados os resultados para Co, Ag, Sb, Tl, Pd e Cd. Também foi observado que para alguns metais nas amostras dos ambientes 18.1 e 18.5, na primeira coleta há uma maior concentração do metal quando comparado a segunda coleta. Como já dito, no ambiente 18.1, o condicionador de ar se localiza em uma sala de preparo de amostras, presente próximo a pia. Já no ambiente correspondente aos 18.4 e 18.5 estão localizados os espectrômetros de AAS. Ambos equipamentos presentes na sala, ContrAA 700 e Analyst 100, ambos equipamentos de AAS, foram usados com mais frequência próximo a data da primeira coleta. O condicionador de ar 18.4 se encontra próximo ao equipamento ContrAA 700 e o 18.5 próximo ao equipamento Analyst 100.

Além dos ambientes 18.1 e 18.5, para o metal Co o ambiente 18.4 também é observada a inversão da concentração. Ambiente este localizado na ante-sala do ICP-MS, onde se localizam geladeiras com padrões analíticos, centrífuga e estufa de secagem dos materiais limpos.

Na análise no comportamento do metal Pd, observa-se que na data da primeira coleta há uma maior concentração quando comparado a segunda coleta, exceto no ambiente 18.2. Já para o metal Tl o mesmo fato é observado, com a exceção do ambiente 18.6. As possíveis explicações para estes dois analitos possivelmente está associado a amostras peculiares que foram estudadas no início

do ano de 2018 tais como catalisadores gasto que são amostras ricas em metais elementos terra raras (REEs) e preciosos.

A presença de metais comuns encontrados nos resíduos de queima de combustível, como Fe, Cu e Ni e V, podem estar também atrelados a poluição do ambiente externo. Pela deposição desses analitos no solo causado pela chuva, os usuários dos laboratório podem carrega-los em seus sapatos para dentro do laboratório, na forma de poeira ou lama.

Uma grande fonte de poluição *indoor* são as matrizes das amostras manipuladas no laboratório de pesquisa. Como já dito antes, amostras da Petrobras e ANP são analisadas diariamente em diversos equipamentos, o que requer preparação das amostras para tal análise. Por se tratar de matrizes complexas, com grande presença de metais em sua constituição, possuem grande potencial para descativar metais no ambiente.

A análise do ambiente laboratorial traz o quão falho ainda podem ser os sistemas de exaustão presentes nos laboratórios, o quanto o ambiente é insalubre, e como é importante um acompanhamento da qualidade do ar do ambiente, pois podemos estar colocando em risco a saúde de seus usuários, quanto à presença de metais, materiais particulados e outros poluentes. Observa-se aqui a necessidade da renovação do ar interior, melhores práticas de laboratório como sempre usar o exaustor, de modo a minimizar os poluentes *indoor*, e assim consequentemente obter uma melhora na qualidade do ar ambiente.

Nota-se que em ambientes com maior exposição das amostras, como as salas com espectrômetros de AAS e ICP-MS há maior concentrações de metais, como esperado. Porém níveis ainda elevados encontrados para a sala de convívio social, FAC 18.6, mostram que se deve tomar cuidado para não ocorrer à dispersão dos poluentes, que possivelmente se alojam no jaleco ou é contaminado com a troca de ar com ambientes poluídos.

Este trabalho serve de um alerta para a qualidade do ar nos laboratórios de pesquisa do Departamento de Química. Com ele conseguimos perceber que os valores de concentração dos metais foram consideravelmente menores no ambiente de controle que os encontrados no laboratório de pesquisa. Para uma conclusão mais clara e definida é importante ampliar os estudos com amostradores adequados para análise de MPA, para futuramente realizar a comparação desses resultados e melhor avaliar a qualidade do ambiente.

6 CONCLUSÃO

A determinação semi-quantitativa de metais em amostras de material particulado retidos em filtros de ar condicionado do tipo *split* via ICP-MS mostrou ser um estudo indireto eficiente quando se trata da qualidade do ambiente. Como um estudo ainda em andamento, inicialmente a metodologia empregada trouxe valores alarmantes de concentrações de metais retidos nos MP. A determinação para a presença de metais corrobora com a ideia de que no laboratório de pesquisa há fontes de exposição, e, portanto uma qualidade do ar passível de questionamento. A exposição das pessoas a esses ambientes pode levar ao desenvolvimento de várias doenças, principalmente aquelas que afetam o sistema nervoso central e o sistema respiratório. Valores de altas concentrações foram encontrados para os analitos Fe e Zn, e baixas concentrações para Tl e Cd, no entanto sendo estes últimos potencialmente mais tóxicos.

Apesar de não ter sido empregada a técnica descrita na literatura para coleta adequada de MPA no ambiente, observa-se resultados bastante satisfatórios de forma a permitir uma avaliação preliminar da qualidade do ar laboratorial.

Como abordado neste trabalho, há apenas uma legislação específica para valores regulatórios que contempla apenas alguns metais. Faltam legislações para valores limites de concentração de metais, para ambientes fechados ou com pouca ventilação, de uso público ou privado e/ou climatizado. Aqui, a climatização serviu de um aliado para a avaliação do ambiente.

7 REFERÊNCIAS

- ¹ Cavalcante, Z.C.; Silva, M.S.S.; A Importância da Revolução Industrial no Mundo da Tecnologia. **VII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica**. Cesumar, Maringá, 2011.
- ² MIRANDA, P. E. V. Materiais particulados: produtos ameaçadores resultantes da queima de combustíveis. **Matéria**. Rio de Janeiro, 2013.
- ³ GODISH, T. *Air quality*. 4. ed. **Boca Raton**, FL: CRC Press. 480 p, 2004.
- ⁴ SAMPAIO, F. E. **Metais associados ao material particulado na região central da cidade de Goiânia e os possíveis agravos à saúde da população**. 2012, 124 F. Tese (mestrado em Ciências ambientais e saúde). PUC Goiás.
- ⁵ GIODA, A.; NETO, F. R. A. Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. **Quím. Nova**. São Paulo, v.26, n.3, p.359-365, 2003.
- ⁶ Brickus, L. S. R.; Neto, F. R. A. A QUALIDADE DO AR DE INTERIORES E A QUÍMICA, **Quim. Nova**. Rio de Janeiro, v.22, p.65-74, 1999.
- ⁷ MELLO, L. C. et al . Analysis of trace metals Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in coastal marine water samples from Florianópolis, Santa Catarina State, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.** São Paulo, v.16, n.3a, p.308-315, 2005.
- ⁸ CARDOSO, K. M. et al . Uso de espécies da arborização urbana no biomonitoramento de poluição ambiental. **Ciênc. Florest.** Santa Maria, v.27, n.2, p.535-547, 2017.
- ⁹ FARIAS, H. S. Espaços de risco à saúde em consequência da poluição atmosférica. **Mercator**. Fortaleza, v.16, 2017.
- ¹⁰ LACRESSONNIÈRE, G.; WATSON, L. Particulate matter air pollution in Europe in a +2°C warming world. **Atmospheric Environment**. 2017.

¹¹ PAULA, P. H. M. Determinação de metais por ICP-MS e ICP OES em diferentes matrizes ambientais. **Dpto. de qmc**. Rio de Janeiro, 2012.

¹² Os metais e a saúde humana. **Conselho Regional de Química – Iv Região**. Disponível em: https://www.crq4.org.br/quimica_viva_os_metais_e_a_saude_humana. Acesso em 24 de janeiro de 2019.

¹³ FERREIRA, A. B. H. **Aurélio século XXI: O Dicionário da Língua Portuguesa**. 3. ed. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1999.

¹⁴ SANTOS, T. C.; CARVALHO, V. S. B.; REBOITA, M.S. **Avaliação da influência das condições meteorológicas em dias com altas concentrações de material particulado na Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. Eng. Sanit. Ambient. Rio de Janeiro, v.21, n.2. 2016.

¹⁵ DAPPER, S. N.; SPOHR, C.; ZANINI, R. R. Poluição do ar como fator de risco para a saúde: uma revisão sistemática no estado de São Paulo. **Estud. av.** São Paulo, v.30, n.86, p.83-97, 2016.

¹⁶ SILVA, A. F. S. **Avaliação da qualidade ambiental interior de um edifício climatizado artificialmente, com ênfase na análise do conforto térmico**. 2010, 169 F. Dissertação (mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), USP.

¹⁷ POLUIÇÃO indoor. **Rev. Quim. Ind.** V.15, n. 757, 2017.

¹⁸ SCHIRMER, W. N. et al. A poluição do ar em ambientes internos e a síndrome dos edifícios doentes. **Ciênc. saúde coletiva**. Rio de Janeiro, v.16, n.8, p.3583-3590, 2011.

¹⁹ MAGALHÃES, L. C., JUNIOR, H. A. N., et. al. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Quim. Nova**. Ouro Preto- MG, v.33, n.3, p.519-523, 2010.

²⁰ WHO (world Health Organization); **Report WHO Meeting**. Nordlingen, 1982.

²¹ GARCIA, C. A. B; PASSOS, E. A. **Química da atmosfera - parte II**. Trabalho de conclusão de curso, p.55-65.

²² **Sociedade Brasileira de Meio Ambiente e Controle de Qualidade do Ar de Interiores**. Disponível em: <<http://www.brasindoor.com.br/index.php>>. Acesso em: 29 de maio de 2018.

²³ CARMO, A. T.; PRADO, R. T. **A. Qualidade do ar interno**. 1999, 35f. Texto técnico (Departamento de Engenharia de construção Civil) – USP.

²⁴ SEGALIN, B.; GONÇALVES, F. L. T.; FORNARO, A. Black Carbon em Material Particulado nas Residências de Idosos na Região Metropolitana de São Paulo, Brasil. **Rev. bras. meteorol.** São Paulo, v.31, n.3, 2016.

²⁵ ZIBRET, G., ROKAVEC D. Household dust and street sediment as an indicator of recent heavy metals in atmospheric emissions: a case study on a previously heavily contaminated area. **Environ Earth Sci.** V.61, p.443–453, 2010.

²⁶ AIRES, L. **Os perigos do material particulado**. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/1379-material-particulado>>. Acesso em: 25 de maio de 2018.

²⁷ YANAGI, Y.; ASSUNCAO, J. V.; BARROZO, L. V. The impact of atmospheric particulate matter on cancer incidence and mortality in the city of São Paulo, Brazil. **Cad. Saúde Pública**. Rio de Janeiro, v.28, n.9, p.1737-1748, 2012.

²⁸ SALAS, L. S.; TOLENTINO, D. A. ; BENDEZU, Y.; POMALAYA, J. Caracterización química del material particulado atmosférico del centro urbano de Huancayo. **Rev. Soc. Quím.** Perú, v.83, n.2 p.187-199, 2017.

²⁹ FERREIRA, L. S. C. Análise de metais em amostras ambientais utilizando técnicas analíticas. **Depto. de qmc**. Rio de Janeiro, 2014.

³⁰ FARIA, M. A. M.; et al . Nervous system cancer mortality in an industrialized area of Brazil 1980 - 1993. **Arq. Neuro-Psiquiatr.** São Paulo, v.58, n.2B, p. 412-417, 2000.

³¹ ROCHA A. F. **Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública? 2009. Monografia** (Graduação em Ciências da Nutrição) - Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação, Universidade do Porto, PT.

³² OLIVEIRA, Gilmara Maureline Teles Silva de et al . Concentrações de metais pesados nos sedimentos do lago Água Preta (Pará, Brasil). **Eng. Sanit. Ambient.** Rio de Janeiro, v23, n.3, p.599-605, 2018.

³³ ARGUMEDO, Carlos D. Metales pesados (Cd, Cu, V, Pb) en agua lluvia de la zona de mayor influencia de la mina de carbón en La Guajira, Colombia. **Rev.Colomb.Quim.** Bogotá, v.46, n.2, p.37-44, 2017.

³⁴ FURTADO, J. G. C. **Estudo de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na baía de São Marcos: Correlações e níveis Background.** Dissertação, Universidade Federal da Paraíba, 2007.

³⁵ SILVA, L. S. et al . Heavy metals in waters used for human consumption and crop irrigation. **Rev. Ambient. Água.** Taubaté, v.13, n 4, 2018.

³⁶ DORIA, H. B. et al . Metal pollution assessment in a Brazilian hydroelectric reservoir: *Geophagus brasiliensis* as a suitable bioindicator organismo. **Rev. Ambient. Água.** Taubaté, v.12, n.4, p. 575-590, 2017.

³⁷ ANTONIOLLI, Z. I. et al . Metais pesados, agrotóxicos e combustíveis: efeito na população de colêmbolos no solo. **Cienc. Rural.** Santa Maria, v.43, n.6, p.992-998, 2013.

³⁸ **NR 07 do Ministério do Trabalho: PROGRAMA DE CONTROLE MÉDICO DE SAÚDE OCUPACIONAL.** Disponível em:

<<http://www.feg.unesp.br/Home/cipa998/norma-regulamentadora-7.pdf>> Acesso em 30 de outubro de 2018.

³⁹ **Ministério da Saúde.** Portaria nº 3523, de 28 de Agosto de 1998. Disponível em: <http://www.tre->

[sc.jus.br/site/fileadmin/arquivos/transparencia/contas_publicas/pregoes/2010/pregao_034/ar_condicionado_portaria_3523.pdf](http://www.tre-sc.jus.br/site/fileadmin/arquivos/transparencia/contas_publicas/pregoes/2010/pregao_034/ar_condicionado_portaria_3523.pdf). Acesso em 17 de dezembro de 2018.

⁴⁰ **Conselho Regional de Meio Ambiente e Controle de Qualidade do Ar de Interiores.** Disponível em: <http://www.brasindoor.com.br/index.php>. Acesso em 27 de outubro de 2018.

⁴¹ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

⁴² BEAUCHEMIM, D. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Methods. **Elsevier.** P.236-245, 2017.

⁴³ GERVASIO, A. P. G.; LAVORANTE, A.F.; MORAES, M. C. B; et, al. Eletroforese capilar acoplada à espectrometria com plasma: uma ferramenta eficiente para a especiação. **Quim. Nova.** São Carlos - SP, v.26, n.1, p.65-74, 2003.

⁴⁴ VOGEL, A. I. **Análise Analítica Quantitativa**, LTC, 6ª ed. Rio de Janeiro, 2002.

⁴⁵ JAVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Balckie A & P. New York, 1992.

⁴⁶ LU, C. W.; et al. Analysis of metal ion impurity in tetraethyl orthosilicate by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. **Elsevier.** V.149, P.243-248, 2018.

⁴⁷ OLIVEIRA, G. M. T. S., et al . Concentrações de metais pesados nos sedimentos do lago Água Preta (Pará, Brasil). **Eng. Sanit. Ambient.** Rio de Janeiro, v.23, n.3, p.599-605, 2018.

⁴⁸ BRANDELERO, S. M., et al . Monitoramento de água e sedimento no Rio Palmeiras, Bacia Hidrográfica do Tubarão (SC), Brasil. **Eng. Sanit. Ambient.** Rio de Janeiro, v.22, n.1, p.203-212, 2017.

⁴⁹ SOUZA, V. L. et al . Efeitos do cádmio na anatomia e na fotossíntese de duas macrófitas aquáticas. **Acta Bot. Bras.** São Paulo, v.23, n.2, p.343-354, 2009.

⁵⁰ CAMPOS, A. E. L., et al . Avaliação da contaminação do Igarapé do Sabino (Bacia do Rio Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos e efluentes do Aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão. **Quím. Nova.** São Paulo, v.32, n.4, p.960-964, 2009.

⁵¹ KUCHLER, I. L.; MIEKELEY, N.; FORSBERG, B. R. A contribution to the chemical characterization of rivers in the Rio Negro Basin, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.** São Paulo, v.11, n.3, p.286-292, 2000.

⁵² MENEGARIO, A. A.; GINE, M. F.. Determinações multi-elementares de metais, Sulfato e Cloreto em amostras de águas por espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). **Quím. Nova.** São Paulo, v.21, n.4, p.414-417, 1998.

⁵³ MA, X. et al. Rapid Determination of Dissolved Phosphorus in Environmental Waters Using Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry. **Chinese Journal of Analytical Chemistry.** V.46, p.e1863-e1867, 2018.

⁵⁴ KRATA, A. A. ET AL. Reference measurements of cadmium and lead contents in candidates for new environmental certified materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal.** V.142, p.36-42, 2018.

⁵⁵ REYES, L. H.; RUIZ, S. G.; et al. Quantification of Selenium Species in Petroleum Refinery Wastewaters using Ion Chromatography Coupled to Post-Column Isotope

1 Dilution Analysis ICP-MS. **J. Braz. Chem. Soc.** Rio de Janeiro, v.20, n.10, p.1878-
2 1886, 2009.

3
4 ⁵⁶ MANUAL Instrumento ELAN 6000 - **Perkim Elmer.**

5
6 ⁵⁷ APOSTILA Instrumento ELAN 6000 ICP-MS **PE SCIEX.**

7
8 ⁵⁸ SOUZA, E. J. S. **Determinação de Cd e Pb em material particulado retido em**
9 **filtros de ar condicionado do tipo Split presentes nos laboratórios do**
10 **departamento de química da UFSC por GFAAS.** Universidade Federal de Santa
11 Catarina. Monografia, 2017.

12
13 ⁵⁹ BRITO, M. N.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. R. Validação de
14 métodos analíticos: estratégia e discussão. **R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente.**
15 Curitiba, v.13, 2003.